

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-257545

(43)Date of publication of application : 11.09.1992

(51)Int.Cl.

C07C 69/54
B01J 21/06
C07C 67/29
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-041035

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 12.02.1991

(72)Inventor : KAMOGAWA MASAKI
SONOBE HIROSHI

(54) PRODUCTION OF CAPROLACTONE-MODIFIED HYDROXYALKYL ACRYLATE OR METHACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for efficiently obtaining a caprolactone-modified hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, useful as a coating monomer, good in color tone and excellent in preservation stability in a short time.

CONSTITUTION: Ring opening polymerization of caprolactone is carried out using a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate to produce a caprolactone- modified hydroxyalkyl acrylate or methacrylate. In the process, a titanium compound is used as a catalyst for the ring opening polymerization reaction and the resultant reaction product is subjected to treatment with active carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-257545

(43) 公開日 平成4年(1992)9月11日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F J	技術表示箇所
C 0 7 C 69/54		B 8018-4H		
B 0 1 J 21/06		Z 8017-4G		
C 0 7 C 67/29		8018-4H		
# C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-41035

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 鴨川 正敏

愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 岡部 寛

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗料用モノマーとして有用で、且つ色調良好で保存安定性に優れたカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを短時間に効率よく得る製法を提供する。

【構成】 ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに ϵ -カプロラクトンを開環重合させてカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造する方法に於て、開環重合反応触媒としてチタン化合物を用い、得られた反応生成物を活性炭処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに ϵ -カプロラク톤を開環重合させ、カプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、開環重合触媒としてチタン系化合物を用いて開環重合反応を行ない、次いで反応物を活性炭処理することを特徴とするカプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項2】 開環重合反応を温度80℃以上130℃未満で、テトラ n -ブチンチタン、テトラエトキシチタン及びテトラプロポキシチタンの少くとも一種から選ばれた触媒の存在下に行い、次いで反応物に対し0.5～5重量%の活性炭を用いて処理する請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 ϵ -カプロラク톤で変性されたヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法、特に自動車外板の耐擦傷性向上、上塗塗料用モノマーとして有用な ϵ -カプロラク톤で変性されたヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系塗料は、耐水性、耐薬品性、耐汚染性、物性等において優れた特性を有することから自動車、家庭電器製品、建材、各種の装置等のあらゆる分野に使用されている。

【0003】 アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等のような水酸基を有するモノマーを共重合させた樹脂は、アクリルポリオールの水酸基がアクリル樹脂骨格の主鎖に接して近い位置に存在するため、架橋剤との反応性が充分でないことからアクリルポリオールの水酸基の反応性を従来のものよりも一層大きくすることが要望されていた。

【0004】 この目的を達成する方法として、フッ素を除くハロゲン化第1金属を触媒として ϵ -カプロラク톤をヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに開環重合させ、ラク톤変性アクリルポリオールやメタクリル酸エステルの製造に有用なポリカプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを得る方法が、特公昭63-66307号公報に開示されている。又、同公報には従来技術として、水酸基を有する物質に ϵ -カプロラク톤を開環重合させるには、130～230℃でテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のようなチタン系の触媒、あるいはジブチル錫ラフレート、

ジブチル錫オキシド、オクチル酸錫等のような有機錫化合物の触媒を添加することによって行なわれていたことが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特許公報において、従来技術として紹介されているチタン系触媒を用いる場合には、ヒドロキシアクリル酸エステル又はヒドロキシアクリルジメタクリレートのような副生成物を生成し、しかもこれらの副生成物は沸点が高く分離が困難であるため、副生成物を含んだ反応生成物を他のアクリル酸エステルと溶媒中でラジカル共重合させると得られる樹脂は三次元架橋が生じ、粘度が著しく増大したり、ゲル化してしまうことがある。しかもチタン系触媒を用いる場合は、反応に長時間を要するという欠点を有する。

【0006】 又、特公昭63-66307号公報に開示されている発明のポリカプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造法は、80～130℃の低い温度で、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、しかもエステル交換反応によるジアクリレートやジメタクリレートの副生成物が少ないという特徴を有する反面、反応に長時間を要する点において問題がある。

【0007】 本発明者らは、上述した如き現状に鑑みヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに ϵ -カプロラク톤を開環重合させ、カプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを短時間で、効率よく製造する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨とするところは、ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに ϵ -カプロラク톤を開環重合させ、カプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、開環重合触媒としてチタン系化合物を用いて開環重合反応を行ない、次いで反応物を活性炭処理することを特徴とするカプロラク톤変性ヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法にある。

【0009】 本発明に用い得るヒドロキシアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル、1,4-ブチレンジグリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられるが、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

【0010】 これらエステルに開環重合させる ϵ -カプロラク톤は、ヒドロキシアクリル酸エステル又

はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対し1~8モルの範囲で仕込むことができる。変性カプロラクトンの重合度は、仕込むε-カプロラクトンのモル数によって調節できる。ε-カプロラクトンの反応量が多いと生成物が冷却されたとき固量化して操作が困難になり好ましくない。

【0011】ε-カプロラクトンの開環重合反応触媒として用いることのできるチタン系化合物としては、テトラn-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン等が挙げられ、これらの中少くとも一種を用いる。テトラn-ブトキシチタンは特に好ましい触媒である。

【0012】触媒として使用するチタン系化合物の添加量は、反応に用いるモノマー全量に対して20~100ppm、好ましくは20~50ppmの範囲である。添加量が100ppmを超えると生成物の着色が著しく、次の活性炭処理を施してもその効果が殆ど見られない傾向となる。又、20ppmより少ないと反応速度が著しく遅くなり、開環重合反応が長時間を要することとなる。

【0013】ε-カプロラクトンの開環重合反応温度は、80℃以上130℃未満であり、好ましくは100~128℃である。80℃より低い温度で開環重合反応を行なっても反応が遅く長時間を要し好ましくない。又、130℃以上の温度で開環重合反応を行なうとアクリル酸エステル自体が熱重合を起し易く、目的とする反応物を得ることが困難となる。

【0014】開環重合反応時間は3~8時間、好ましくは3~6時間で十分である。本発明においては、この開環重合反応後に活性炭処理を施すため開環重合反応時間は、比較的短い時間で十分目的とする反応物を得ることができる特徴がある。

【0015】なお、反応系には重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としては、ハイドロキノ、ハイドロキノンモノメチルエーテル等通常のものを適量用いる。

【0016】本発明は、次いで開環重合反応生成物を活性炭で処理する。活性炭としては、粉末活性炭及び造粒活性炭が挙げられ、これらを適宜用いる。活性炭の使用量は、活性炭処理前の開環重合反応物の重量に基づいて0.5~5重量%、好ましくは1~3重量%の範囲である。5重量%を超える量を用いても活性炭処理によるそれ以上の効果は期待できない。又、0.5重量%より少ない量では、活性炭処理による効果が得られずε-カプ

ロラクトンの開環重合反応に長時間かけざるを得なくなる。

【0017】活性炭処理温度は、60~100℃、好ましくは70~90℃である。開環重合反応物を活性炭処理した後、これを濾過することによって目的とするカプロラクトン変性アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを得る。

【0018】本発明の方法によるε-カプロラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルは、自動車、各種家電製品、各種機械、建材等の塗料用モノマーとして、特に自動車外板の耐擦傷性向上、上塗塗料用モノマーとして極めて有用である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、「部」は「重量部」を意味する。また、実施例、比較例中色数（APHA）はJIS K 6716に準拠した方法により測定した値を示す。

【0020】（実施例1）、（比較例1）空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート910部、ε-カプロラクトン1596部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルをモノマー全量に対し100ppm、反応触媒としてテトラn-ブトキシチタンをモノマー全量に対し100ppmを入れ、空気を通じながら攪拌下120℃で5時間反応させた。得られた反応物であるカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの一部を採り、色数（APHA）を測定したところ200であった。又、この反応物を50℃にて30日間放置したところ色数（APHA）は500であった。

【0021】次に120℃、5時間反応後の反応物であるカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートに、造粒活性炭をカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重量に基づき1重量%添加し、80℃にて1時間活性炭処理し、しかる後濾過した。この活性炭処理したカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの色数（APHA）を測定したところ100であった。又、この物を50℃にて80日間放置後の色数（APHA）を測定したところ100であった。これらの結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

色 数	反応物の色数 (APHA)		活性炭処理物の色数 (APHA)	
	反応直後	50℃、30日間放置後	処理後	50℃、30日間放置後
比較例1	200	600	—	—
実施例1	—	—	100	100

【0023】〔実施例2〕、〔比較例2〕実施例1で用いたと同じ4口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート910部、ε-カプロラクトン1508部、重合禁止剤としてハイドロキノモノメチルエーテルをモノマー全量に対し100ppm、反応触媒としてテトラロートキシチタンをモノマー全量に対し30ppmを入れ、空気を通しながら攪拌下120℃で4時間反応させた。得られた反応物であるカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの一部を採り、色数 (APHA) を測定したところ120であった。又、この反応物を50℃にて14日間放置したときの色数 (APHA) は175、50℃にて30日間放置したときの色数 (APHA) は250であった。

【0024】一方上記120℃、4時間反応後の反応物であるカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートに、造粒活性炭をカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重量に基づき1重量%添加し、80℃にて1時間活性炭処理し、しかる後濾過し*

*た、この活性炭処理したカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートの色数 (APHA) を測定したところ80であった。又、この処理物を50℃にて14日間放置したときの色数 (APHA) は80であった。更に50℃にて30日間放置したときの色数 (APHA) も80であった。

【0025】更に、前記の活性炭処理物に造粒活性炭を該処理物の重量に基づき1重量%を添加し、80℃にて1時間、第2回目の活性炭処理を施し、しかる後濾過した。この第2回目の活性炭処理物の色数 (APHA) は80であった。又、このものを50℃にて14日間放置したときの色数 (APHA)、更に50℃にて30日間放置後の色数 (APHA) は何れも80であり、色数 (APHA) が非常に良好で保存安定性に優れるものであった。これらの結果を表2に示す。

【0026】

〔表2〕

色 数	反応物の色数 (APHA)			活性炭処理物の色数 (APHA)		
	反応直後	50℃、14日間放置後	50℃、30日間放置後	処理後	50℃、14日間放置後	50℃、30日間放置後
比較例2	120	175	250	—	—	—
実施例2	—	—	—	80	80	80

【0027】

【発明の効果】本発明は、ε-カプロラクトンの開環重合触媒としてチタン系化合物を用いて開環重合反応を行なうこと、更に得られる反応物を活性炭処理するという二つの工程を組合せることによって、従来法の開環重合触媒としてチタン系化合物を用いての開環重合反応のみ

40 に比べて低い濃度、しかも短時間で、かつ、ε-カプロラクトンの高反応率で開環重合反応を行なうことができる。得られるカプロラクトン変性アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルは、色相良好で、且つ保存安定性に優れ、特に塗料用モノマーとして有用であり、工業的価値は著しい。